

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b>  C08G 59/10, C09J 163/00	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 93/00381 <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 7. Januar 1993 (07.01.93)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP92/01365 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 12. Juni 1992 (12.06.92)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 721,045                      26. Juni 1991 (26.06.91)                      US  <b>(71) Anmelder:</b> TEROSON GMBH [DE/DE]; Postfach 10 56 20, Hans-Bunte-Str. 4, D-6900 Heidelberg 1 (DE).  <b>(72) Erfinder:</b> BLANK, Norman, E. ; Furt Wangler Strasse 37, D-6900 Heidelberg (DE). SCHENKEL, Hubert ; Robert-Schumann-Str. 19, D-6902 Sandhausen (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> GRAF ZU STOLBERG, Ulrich; Uexküll & Stolberg, Beselerstr. 4, D-2000 Hamburg 52 (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> REACTIVE HOT-MELT ADHESIVE  <b>(54) Bezeichnung:</b> REAKTIVER SCHMELZKLEBSTOFF  <b>(57) Abstract</b>  The reactive hot-melt adhesive proposed contains, as the resin component, a reaction product of a) 0.5 to 1 equivalent of an epoxy resin produced from bisphenol A and/or bisphenol F and epichlorohydrin, which is solid at room temperature and which has an epoxy equivalent weight of 400 to 700; b) 0.5 to 1 equivalent of an epoxy resin produced from bisphenol A and/or bisphenol F and epichlorohydrin, which is liquid at room temperature and which has an epoxy equivalent weight of 150 to 200; c) 0.125 to 0.5 equivalent of amino-terminated polymers of ethylene glycol and/or propylene glycol.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Ein reaktiver Schmelzklebstoff enthält als Harzkomponente ein Umsetzungsprodukt von a) 0,5 bis 1 Äquivalenten eines bei Raumtemperatur festen, aus Bisphenol A und/oder Bisphenol F und Epichlorhydrin hergestellten Epoxidharzes mit einem Epoxid-Äquivalentgewicht von 400 bis 700, b) 0,5 bis 1 Äquivalenten eines bei Raumtemperatur flüssigen, aus Bisphenol A und/oder Bisphenol F und Epichlorhydrin hergestellten Epoxidharzes mit einem Epoxid-Äquivalentgewicht von 150 bis 200 und c) 0,125 bis 0,5 Äquivalenten amino-terminierter Polyethylen- und/oder -propylenglykole.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabun	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Reaktiver Schmelzklebstoff

Die Erfindung betrifft einen reaktiven Schmelzklebstoff, der eine oder mehrere Expoxidharzkomponenten, mindestens einen thermisch aktivierbaren latenten Härter für die Harzkomponenten, sowie ggf. Beschleuniger, Füllstoffe, Thixotropie-Hilfsmittel und weitere übliche Zusatzstoffe enthält. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung des reaktiven Schmelzklebstoffes sowie dessen Verwendung.

Schmelzklebstoffe der eingangs genannten Art sind an sich bekannt. Beispielsweise werden in der Automobilindustrie reaktive Schmelzklebstoffe auf Expoxidharzbasis verwendet. Diese bekannten Expoxidklebstoffe sind im ausgehärteten Zustand jedoch nur wenig flexibel. Die mit ihnen erhaltenen Verklebungen weisen zwar eine hohe Zugscherfestigkeit auf, platzen aber bei seitlichem Angriff durch Abschälen leicht ab. Es ist ein bekanntes Problem, daß Klebstoffe, mit denen sich hohe Zugscherfestigkeiten erzielen lassen, häufig nur eine geringe Winkelschälfestigkeit ergeben.

In der Automobilindustrie wird beim Verkleben von Blechen häufig so vorgegangen, daß der Klebstoff zunächst warm aufgebracht, aber noch nicht ausgehärtet wird. Beim Abkühlen erstarrt der Klebstoff und schafft unter Ausbildung einer ausreichenden Handhabungsfestigkeit eine vorläufige Verbindung. Die so miteinander verbundenen Bleche werden in Wasch-, Phosphatier- und Tauchlack-Bädern behandelt. Erst anschließend wird der Klebstoff in einem Ofen gehärtet. Es besteht daher ein Bedürfnis für Schmelzklebstoffe, die bereits vor der Aushärtung eine ausreichende Auswaschbeständigkeit aufweisen.

5 Aus der DE-A-32 02 300 ist es bekannt, Epoxidharzen zur Erhöhung der Flexibilität Polyole zuzusetzen. In der DE-A-34 09 188 sind mit Alkoholen modifizierte Epoxidharze beschrieben. Aus der EP-A-01 30 741 sind Polyoxypropylen-amine bzw. aminoterminierte Polypropylenglykole (ATPPG) und ihre Verwendung als Härter für Epoxidharze bekannt.

10 In der DE-C-26 59 928 und der DE-C-26 59 989 sind wässrige Dispersionen beschrieben, die Epoxidharze und Dicyandiamid als Härter enthalten. Die wässrigen Dispersionen werden als Überzugsmittel verwendet. Auf hohe Zugscher- und Winkelschälfestigkeiten kommt es bei Überzugsmitteln jedoch nicht an.

15 Aus der DE-A-38 27 626 ist es bekannt, die Flexibilität von reaktiven Schmelzklebstoffen auf Epoxidharzbasis dadurch zu verbessern, daß man bei der Herstellung der Harzkomponente ein lineares Polyoxypropylen mit Aminoendgruppen zusetzt. Man erreicht auf diese Weise eine deutliche  
20 Verbesserung der Eigenschaften, insbesondere der Flexibilität und der Schälfestigkeit. Insbesondere die Eigenschaften bei tiefen Temperaturen bis zu -40°C vermögen jedoch noch nicht zu befriedigen. Beispielsweise werden Kraftfahrzeuge im Winterhalbjahr nicht selten Temperaturen  
25 weit unter 0°C ausgesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, reaktive Schmelzklebstoffe der eingangs genannten Art dahingehend zu verbessern, daß sie ausreichende Flexibilität und eine  
30 erhöhte Schälfestigkeit nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei tiefen Temperaturen unter 0°C aufweisen. Die Verbesserung soll ohne Beeinträchtigung der Zugscherfestigkeit erzielt werden. Die reaktiven Schmelzklebstoffe sollen darüber hinaus vor dem Aushärten eine ausreichende  
35 Auswaschbeständigkeit haben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen reaktiven Schmelzklebstoff gemäß Anspruch 1 gelöst. Die Epoxidharzkomponente wird durch Umsetzung von

- 5 a) einem bei Raumtemperatur festen Epoxidharz und  
b) einem bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharz mit  
c) linearen amino-terminierten Polyethylenglykolen (ATPEG) oder linearen und/oder trifunktionellen aminoterminierten Polypropylenglykolen (ATPPG) erhalten, wobei die  
10 Epoxidharze a) und b) in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß ein Überschuß an Epoxidgruppen gegenüber den Aminogruppen gewährleistet ist.

15 An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Komponenten a), b) und c) jeweils auch Gemische von Verbindungen der angegebenen Art sein können.

Dieses Reaktionsprodukt kann durch Zusatz weiterer modifizierter Epoxidharze wie

- 20 i) Addukten dimerer Fettsäuren unterschiedlichen Molekulargewichtes mit Epoxidharzen vom Typ Diglycidyl-ether von Bisphenol A oder F (DGEBA oder DGEBF) (z.B. Epikote<sup>®</sup> oder EPON<sup>®</sup> 872),  
25 ii) Addukten von carboxylterminiertem Butadien-Nitrilkautschuk (CTBN) (Hycar<sup>®</sup> 1300X8, 1300X13; Struktol<sup>®</sup>) mit DGEBA oder DGEBF

30 dahingehend modifiziert werden, daß es auch bei hohen Temperaturen (bis +90°C) und unter Alterungsbedingungen (Korrosion, Feuchtigkeit) eine dauerhafte Beständigkeit aufweist. Vorzugsweise werden 4 bis 40, insbesondere 5 bis 25, z.B. 20% der Epoxidäquivalente (EEW) des gesamten Epoxidharzanteils durch solche Addukte ersetzt.

35 Der erfindungsgemäße Klebstoff führt bei hoher Zugscher-

festigkeit gleichzeitig zu hoher Winkelschäl- und Schlagfestigkeit im Temperaturbereich von -40°C bis +90°C. Er weist im ausgehärteten Zustand das insbesondere für die Automobilherstellung erforderliche Maß an Flexibilität auf. Die Flexibilität der Harzmatrix läßt sich einstellen, indem man ATPEG bzw. ATPPG unterschiedlicher Funktionalität (bi- oder trifunktionell) und variabler Kettenlänge verwendet, und indem man das Verhältnis von ATPEG/ATPPG zu Epoxidharz variiert.

10 Mit steigender Kettenlänge der ATPEG oder ATPPG wird die Flexibilität der Harzmatrix größer. Der Zusatz weiterer flexibilisierter Epoxidharze bewirkt eine auch bei hoher Temperatur ausreichende Betriebsfestigkeit eines geklebten Bauteils. Durch die hydrophobe Struktur der weiteren Harzkomponenten (Epoxid-Dimersäure-Addukte bzw. Epoxid-Butadien-Nitrilkautschuk-Addukte) wird auch das Alterungsverhalten der compoundingierten Klebstoffe günstig beeinflusst.

20 Die Härte des reaktiven Schmelzklebstoffes im erkalteten Zustand, d.h. insbesondere nach dem Auftragen aber vor der Aushärtung, hängt vom Verhältnis von festem Epoxidharz a) zu flüssigem Epoxidharz b) ab. Je größer der Anteil an festem Epoxidharz a) ist, um so härter ist der erkaltete, semikristalline Schmelzklebstoff.

30 Bei der Umsetzung der Epoxidharze mit dem ATPEG/ATPPG wird ein Überschuß an Epoxidgruppen gegenüber den Aminogruppen angewendet, damit letztere vollständig mit Epoxidgruppen abreagieren. Typischerweise ist ein 1,5- bis 10-facher Überschuß, beispielsweise ein 3,5-facher Überschuß an EEW gegenüber den aktiven Wasserstoff-Äquivalenten (AHEW) der Amine vorhanden.

35 Es werden Epoxidharze verwendet, die aus Bisphenol A oder Bisphenol F und Epichlorhydrin erhältlich sind. Das Ep-

oxidharz a) muß ein ausreichend hohes Molekulargewicht aufweisen, damit es bei Raumtemperatur fest ist. Erfindungsgemäß hat dieses Harz ein Epoxid-Äquivalentgewicht von > 400, besonders bevorzugt von 450 bis 550.

5

Das Epoxidharz b) muß ein hinreichend niedriges Molekulargewicht aufweisen, damit es bei Raumtemperatur flüssig ist. Erfindungsgemäß hat dieses Harz ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 150 bis 220, besonders bevorzugt von 182 bis 192.

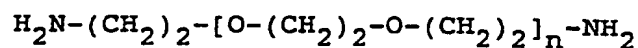
10

Als amino-terminierte Polyethylenglykole (ATPEG) und Polypropylenglykole (ATPPG) werden folgende Verbindungen eingesetzt:

15

1. lineare amino-terminierte Polyethylenglykole (ATPEG) der Formel

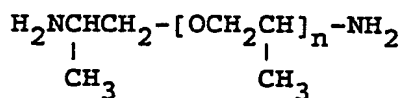
20



in der  $n = 17$  bis  $27$  ist.

25

2. lineare amino-terminierte Polypropylenglykole (ATPPG) der Formel



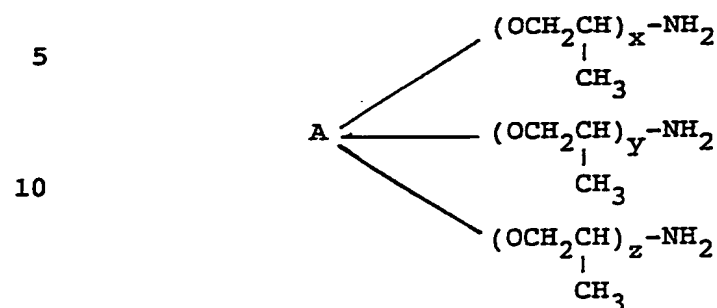
30

in der  $n = 5$  bis  $100$  ist. Sie sind unter der Handelsbezeichnung Jeffamine® der D-Serie erhältlich.

35	Jeffamine®	ungefähres	
	Typ	x	Molekulargewicht
	D-400	5-6	400
	D-2000	33	2000
40	D-4000	68	4000



## 3. Trifunktionelle Verbindungen der Formel



20 in der A eine  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\equiv$  oder eine  $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$  Gruppe ist und x, y und z unabhängig voneinander 1 bis 40 und  $x + y + z$  vorzugsweise  $> 6$  sind.

Sie sind unter der Handelsbezeichnung Jeffamine<sup>®</sup> der T-Serie erhältlich.

25	Jeffamine <sup>®</sup> Typ	A (Initiator)	ungefähres Molekulargewicht
	T-403	Trimethylolpropan	440
30	T-3000	Glycerin	3000
	T-5000	Glycerin	5000

35 Wie bereits erwähnt, lassen sich die Eigenschaften des reaktiven Schmelzklebstoffes durch die Variation des Mengenverhältnisses der Harzkomponenten verändern. Erfindungsgemäß werden 0,5 bis 1 Äquivalente (30 bis 50 Gew.%) des bei Raumtemperatur festen Epoxidharzes a) und 0,5 bis 1 Äquivalente (10 bis 25 Gew.%) des bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharzes b) mit 0,125 bis 0,5 Äquivalenten (35 bis 50 Gew.%) der amino-terminierten Polyethylen- bzw. -propylenglykole umgesetzt, wobei 0,5 bis 10 Gew.% ein

40

trifunktionelles ATPPG sein können. Diese kälteflexible Harzkomponente kann durch Zusatz von Dimersäure- und/oder Butadien-Nitrilkautschuk/DGEBA- bzw. -/DGEBF-Addukten in ihrer Wärmebeständigkeit verstärkt werden.

5

Als thermisch aktivierbare latente Härter sind alle Verbindungen und Mischungen von Verbindungen geeignet, die für diesen Zweck in Epoxidharzen bekanntermaßen einsetzbar sind. Bei der Auswahl ist allerdings zu beachten, daß die Aktivierung erst bei einer Temperatur erfolgen soll, die deutlich oberhalb des Erweichungspunktes des reaktiven Schmelzklebstoffes, d.h. mindestens etwa 50°C oberhalb des Erweichungspunktes liegt. Dies ist einerseits im Hinblick auf die Herstellung des reaktiven Schmelzklebstoffes und andererseits im Hinblick auf dessen Anwendung erforderlich. Ein erfindungsgemäß bevorzugter latenter Härter ist Dicyandiamid.

20

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des reaktiven Schmelzklebstoffes wird zunächst in einer ersten Stufe die Harzkomponente hergestellt. Zu diesem Zweck werden das feste Epoxidharz a) und das flüssige Epoxidharz b) mit den ATPEG oder ATPPG c) in dem gewünschten Mengenverhältnis umgesetzt. Die Reaktion erfolgt bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 90 bis 130°C, beispielsweise bei etwa 120°C, während einer Dauer von z.B. drei Stunden.

25

Das so erhaltene Harz ist bei Raumtemperatur fest bzw. dickflüssig. Es kann unmittelbar zum reaktiven Schmelzklebstoff weiterverarbeitet werden. Es ist aber auch möglich, das Harz auf Vorrat herzustellen und bis zur Weiterverarbeitung zu lagern.

30

Zur Weiterverarbeitung ist es zunächst erforderlich, das Harz zu erwärmen, um seine Viskosität so weit zu erniedrigen, daß es mit den weiteren Bestandteilen des reaktiven Schmelzklebstoffes vermischt werden kann. Vorzugsweise

35

wird das Harz auf eine Temperatur oberhalb von 50°C, beispielsweise 60 bis 110°C, insbesondere 70 bis 95°C, erwärmt. Dann werden die weiteren modifizierten Harze zugegeben und homogen vermischt. Dabei ist darauf zu achten, daß nicht bis auf eine Temperatur erwärmt wird, bei der der zugesetzte latente Härter aktiviert werden würde. Zur Erwärmung des Harzes und zur Vermischung mit den übrigen Bestandteilen des reaktiven Schmelzklebstoffes wird zweckmäßigerweise ein heizbarer Kneter oder Planetenmischer verwendet. Es ist bevorzugt, daß der latente Härter zuletzt nach den übrigen Bestandteilen in die Mischung eingearbeitet wird. Dabei ist weiterhin bevorzugt, daß das Gemisch vor dem Zusatz des latenten Härters auf eine Temperatur an der unteren Grenze des für die Verarbeitung geeigneten Temperaturbereiches abgekühlt wird.

Der erfindungsgemäße reaktive Schmelzklebstoff ist zum Verkleben von Teilen aus unterschiedlichen Materialien geeignet. Vorzugsweise wird er zum Verkleben von Metallteilen und insbesondere zum Verkleben von Stahlblechen eingesetzt. Hierbei kann es sich auch um elektroverzinkte, feuerverzinkte oder mit Zink/Nickel beschichtete Stahlbleche handeln.

Üblicherweise wird der Klebstoff in Form einer Schmelze einseitig, d.h. auf eines der beiden miteinander zu verklebenden Teile aufgetragen. Wiederum ist darauf zu achten, daß der Klebstoff dabei nur bis auf eine Temperatur erwärmt wird, bei der der latente Härter noch nicht aktiviert wird. Die beiden Teile werden unmittelbar nach dem Auftragen der Klebstoffschmelze zusammengefügt; beim Abkühlen erstarrt der Klebstoff und verbindet die beiden Teile vorläufig miteinander.

Die so erhaltene Verbindung hat schon eine gewisse Festigkeit. Beispielsweise wird der noch ungehärtete Klebstoff

nicht ausgewaschen, wenn die vorläufig miteinander verbundenen Bleche zur Entfettung in einem Waschbad und anschließend in einem Phosphatierbad behandelt werden.

- 5 Die Härtung des Klebstoffes erfolgt schließlich im Ofen bei einer Temperatur, die deutlich oberhalb der Temperatur liegt, bei der die Klebstoffschmelze auf die zu verbindenden Teile aufgetragen wurde. Vorzugsweise wird die Härtung bei einer Temperatur oberhalb von 150°C, beispielsweise  
10 bei 180°C, während ca. 30 Minuten durchgeführt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert.

- 15 Soweit nichts anderes betont ist, sind alle Mengen in Gewichtsprozent angegeben.

- Als festes Epoxidharz a) wurde in den Beispielen ein aus Bisphenol A und Epichlorhydrin hergestelltes Produkt verwendet. Dieses hat ein durchschnittliches zahlenmäßiges Molekulargewicht von etwa 900 bis 1000. Der Epoxidgruppengehalt lag bei 1600 bis 2200 mMol/kg, entsprechend einem Epoxid-Äquivalentgewicht von etwa 450 bis 600. Die Erstarrungstemperatur (Kofler) dieses festen Epoxidharzes lag  
20 bei 50 bis 70°C. Das Harz hatte bei 25°C eine Dichte von 1,19 g/ml. Das flüssige Epoxidharz hatte ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 182 bis 192. Seine Viskosität bei 25°C betrug 8.000 bis 13.000 mPa·s. Die Dichte lag in diesem Fall bei 1,16 g/ml.

- 30 Als lineare ATPPG wurden in den Beispielen Produkte verwendet, die ein mittleres Molekulargewicht von etwa 2000 bzw. 4000 aufwiesen. Das Aktivierbarer Wasserstoff-Äquivalent (AHEW) lag bei 500 bzw. 1000. Als trifunktionelle ATPPG wurden Produkte verwendet, die ein mittleres Molekulargewicht von etwa 440 bis 3000 aufwiesen. Das AHEW lag  
35 bei ca. 73 bis 500.

Die in den Beispielen angegebenen Viskositätswerte wurden in einem Rheometer mit Platte/Platte-Meßkonfiguration bei  $0,1 \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Die in den Beispielen angegebenen Zug-  
scherfestigkeiten (ZSF) wurden wie folgt gemessen: Gerei-  
5 nigte, unbeschichtete Tiefziehbleche  $100 \times 25 \times 1 \text{ mm}$  wurden gemäß DIN 53281/53283 12 mm überlappend verklebt. Schicht-  
dicke 0,3 mm. Härtung: 30 min./ $180^\circ\text{C}$ . Die Bestimmung wurde bei Prüftemperaturen von  $-40^\circ\text{C}$ ,  $+20^\circ\text{C}$ , und  $+90^\circ\text{C}$  durch-  
geführt. Eine weitere Bestimmung erfolgte bei  $+20^\circ\text{C}$ , nach-  
10 dem die jeweilige Probe 20 Tage lang einem Salzsprühtest nach DIN 50021 unterworfen worden war.

Die in den Beispielen angegebene Winkelschälfestigkeit (WSF) wurde nach DIN 53282 bestimmt. Schichtdicke 0,3 bzw.  
15 3 mm. Härtung: 30 min./ $180^\circ\text{C}$ , Abzugsgeschwindigkeit  $v = 25$  bzw. 2000 mm/min. Es ist der aus dem Plateau des Schäl-  
diagramms ermittelte Schälwiderstand angegeben.

#### Beispiel 1

20 Die Reaktionsprodukte von linearem und trifunktionellem ATPPG mit DGEBA können separat oder im Gemisch hergestellt werden. Aus folgenden Bestandteilen wurden die Harze A bis E hergestellt, wobei die Ansatzgröße jeweils 1 kg betrug:

Herstellung modifizierter Epoxidharze  
(Mengenangaben in Äquivalenten)

	EEW	AHEW	Versuch				
			A	B	C	D	E
flüss. DGEBA	187		0,765	0,765	0,765	0,765	0,69
festes DGEBA	475		0,765	0,765	0,765	0,765	0,692
CTBN-Addukt	325		0,17	0,17	0,17	0,17	
Dimers.-Addukt	650						0,34
lineares ATPPG		1000	0,44	0,43	0,44	0,43	0,43
trifunkt. ATPPG		500	0,08	0,023			0,013
trifunkt. ATPPG		75			0,011	0,023	
Viskosität bei +80°C (Pa·s)			36	37	28	33	34
Theoret. Epoxid-Äquivalentgewicht EEW			ca.800	ca.800	ca.800	ca.800	ca.800

Beispiele 2 bis 7

Die Harzmischungen (1A bis 1E) wurde gemäß nachfolgender Tabelle  
5 zum fertigen Klebstoff compoundiert und geprüft.

**Klebstoffherstellung und Austestung**  
(Mengenangaben in Äquivalenten)

Versuch Nr.

	2	3	4	5	6	7
Harztyp, % AlMgK-Silikat Ruß Phenuron-Paste Dicyandiamid	A 60,0 24,9 13,0 0,1 2,0	B 60,0 24,9 13,0 0,1 2,0	C 60,0 24,9 13,0 0,1 2,0	D 60,0 24,9 13,0 0,1 2,0	C 60,0 25,4 13,0 0,1 1,5	E 60,0 24,9 13,0 0,1 2,0
Viskosität (Pa·s)						2.100
ZSF -40°C (MPa)	16,8±0,6	13,9±1,4	16,7±0,9	15,4±1,3	14,4±1,4	19,1±2,1
0°C	11,3±2,5	4,4±0,5	11,3±0,6	9,6±0,6	9,2±1,2	8,8±1,5
+90°C	4,6±1,3	2,7±0,9	4,9±0,9	3,6±1,2	4,1±0,3	3,4±1,1
WSF (v = 2000 mm/- min) (N/mm)	53,0±1,3	39,0±4,2	57,0±5,0	57,0±3,7	51,0±5,9	51,0±5,7
WSF (v = 25 mm/min) (N/mm)						
-30°C	44,0±8,3					68,6±10,3
0°C	36,7±6,4					43,1±5,2
+90°C	14,5±2,9					18,5±3,1



Die Harzgemische A bis E wurden bei etwa 80°C aufgeschmolzen und im Kneter mit Austragschnecke vorgelegt. Danach wurde das zusätzliche Harz (CTBN-Addukt bzw. Dimersäure-Addukt) zugegeben und bei 80°C homogen gemischt.

Der mineralische Füllstoff AlMgK-Silikat, Ruß und Dicyandiamid wurden dann zugegeben und homogen vermischt. Zuletzt wurde die Phenuron-Beschleuniger-Paste zugegeben. Bei 60 bis 80°C wurde 1 h im Vakuum gemischt. Das Produkt wurde über die Schnecke extrudiert.

Patentansprüche

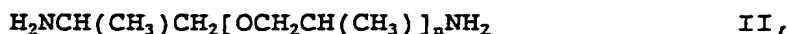
- 5           1.   Reaktiver Schmelzklebstoff, der eine oder mehrere  
Epoxidharzkomponenten, mindestens einen thermisch  
aktivierbaren latenten Härter für die Harzkomponente  
sowie ggf. Beschleuniger, Füllstoffe, Thixotropie-  
10           Hilfsmittel und weitere übliche Zusatzstoffe enthält,  
wobei die Harzkomponente ein Umsetzungsprodukt von
- a)   0,5 bis 1 Äquivalenten eines beim Raumtemperatur  
festen, aus Bisphenol A und/oder Bisphenol F und  
Epichlorhydrin hergestellten Epoxidharzes mit  
15           einem Epoxid-Äquivalentgewicht von 400 bis 700,
- b)   0,5 bis 1 Äquivalenten eines bei Raumtemperatur  
flüssigen, aus Bisphenol A und/oder Bisphenol F  
und Epichlorhydrin hergestellten Epoxidharzes  
20           mit einem Epoxid-Äquivalentgewicht von 150 bis  
220 und
- c)   0,125 bis 0,5 Äquivalenten amino-terminierter  
Polyethylen- oder Polypropylenglykole ist,
- 25           und wobei die Epoxidharze a) und b) in einer solchen Menge  
vorliegen, daß ein stöchiometrischer Überschuß von minde-  
stens 1 Äquivalent an Epoxidgruppen gegenüber den Amino-  
gruppen gewährleistet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die  
30           Harzkomponente
- i) lineare amino-terminierte Polyethylen glykole (ATPEG)  
der Formel I



- 16 -

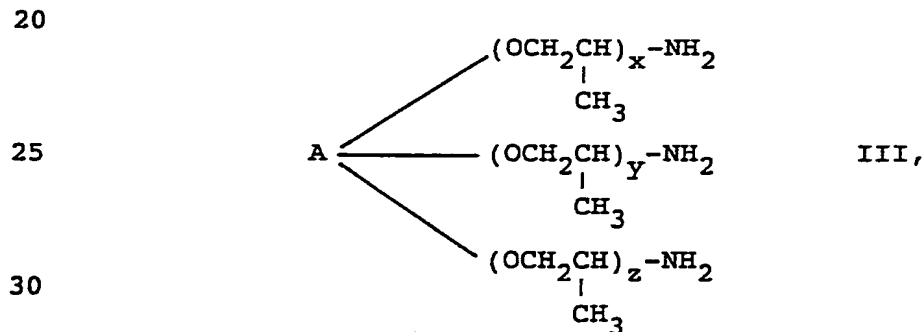
in der  $n = 17$  bis  $27$  ist, und/oder

- ii) lineare amino-terminierte Polyethylenglykole (ATPEG) der Formel I, lineare amino-terminierte Polypropylenglykole der Formel II



in der  $n = 40$  bis  $200$  sein kann, mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von  $> 2.000$  oder

- iii) lineare amino-terminierte Polypropylenglykole der Formel I, in der  $n = 17$  bis  $27$  ist, oder lineare amino-terminierte Polypropylenglykole der Formel II, in der  $n = 5$  bis  $200$  sein kann, mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von  $> 360$  zusammen mit trifunktionellen amino-terminierten Polypropylenglykolen der Formel III



in der A eine  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\equiv$  oder eine  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$

Gruppe ist und  $x$ ,  $y$  und  $z$  unabhängig voneinander  $1$  bis  $40$  sind, mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von  $> 400$  enthält.

2. Reaktiver Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das feste Epoxidharz a) ein Ep-

oxidharz-Äquivalentgewicht von > 400 hat.

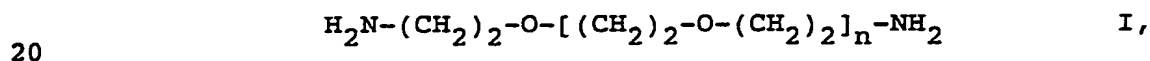
3. Reaktiver Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Epoxidharz b) ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 182 bis 192 hat.
4. Reaktiver Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der thermisch aktivierbare latente Härter Dicyandiamid ist.
5. Reaktiver Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 40% der Epoxidäquivalente des gesamten Epoxidharzanteils ersetzt sind durch ein Addukt von dimeren Fettsäuren an Epoxidharze aus Diglycidylethern von Bisphenol A und/oder F (DGEBA und/oder DGEBF).
6. Reaktiver Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 40% der Epoxidäquivalente des gesamten Epoxidharzanteils ersetzt sind durch ein Addukt von carboxylterminiertem Butadien-Nitrilkautschuk an Epoxidharze aus Diglycidylethern von Bisphenol A und/oder F (DGEBA und/oder DGEBF).
7. Verfahren zur Herstellung des reaktiven Schmelzklebstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, bei welchem man durch Umsetzung von
  - a) 0,5 bis 1 Äquivalenten eines bei Raumtemperatur festen, aus Bisphenol A und/oder Bisphenol F und Epichlorhydrin hergestellten Epoxidharzes mit einem Epoxid-Äquivalentgewicht von 400 bis 700,
  - b) 0,5 bis 1 Äquivalenten eines bei Raumtemperatur

flüssigen, aus Bisphenol A und/ oder Bisphenol F und Epichlorhydrin hergestellten Epoxidharzes mit einem Epoxid-Äquivalentgewicht von 150 bis 200 und

- 5 c) 0,125 bis 0,5 Äquivalenten amino-terminierter Polyethylen- oder Polypropylen-glykole die Harzkomponente herstellt,

10 wobei die Epoxidharze a) und b) in einer solchen Menge vorliegen, daß ein stöchiometrischer Überschuß an Epoxidgruppen gegenüber den Aminogruppen gewährleistet ist, dadurch gekennzeichnet, daß man als amino-terminierte Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole

- 15 i) lineare amino-terminierte Polyethylenglykole (AT PEG) der Formel I



in der  $n = 17$  bis  $27$  ist,

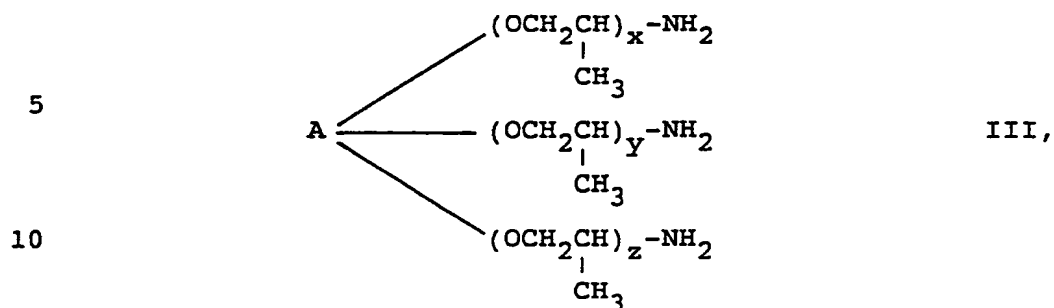
- 25 ii) lineare amino-terminierte Polypropylenglykole der Formel II



30 in der  $n = 40$  bis  $200$  sein kann, mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von  $> 2.000$  oder

- 35 iii) lineare amino-terminierte Polyethylenglykole (AT PEG) der Formel I, in der  $n = 17$  bis  $27$  ist, oder lineare amino-terminierte Polypropylenglykole der Formel II, in der  $n = 5$  bis  $200$  sein kann, mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von  $> 360$  zusammen mit trifunktionellen amino-terminierten Polypropylenglykolen der Formel III

- 19 -



in der A eine  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\equiv$  oder eine  $\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$   
 $\quad \quad \quad |$

Gruppe ist und x, y und z unabhängig voneinander 1 bis 40 sind, mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von > 400 einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den latenten Härter als letzten Bestandteil zumischt.

9. Verwendung des reaktiven Schmelzklebstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Verkleben von Stahlblechen.

5      Abkürzungen:

	CTBN	Carboxyl-terminierter Butadien-Nitrilkautschuk
	ATPPG	Amino-terminiertes Polypropylenglykol
	ATPEG	Amino-terminiertes Polyethylenglykol
10	DGEBA	Diglycidylether von Bisphenol A
	DGEBF	Diglycidylether von Bisphenol F
	AEW	Amin-Äquivalentgewicht
	EEW	Epoxid-Äquivalentgewicht
	AHEW	Aktiver Wasserstoff-Äquivalentgewicht
15	ZSF	Zugscherfestigkeit
	WSF	Winkelschälfestigkeit
	DMTA	Dynamisch-mechanische Thermoanalyse

20

25

30

35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01365

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int.Cl. <sup>5</sup> C08G59/10; C09J163/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.Cl. <sup>5</sup> C08G ; C09J ; C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 354 498 (TEROSON GMBH) 14 February 1990 cited in the application	1-9
Y	CH,A,428 213 (UNION CARBIDE CORPORATION) 14 July 1967 see the whole document	1-9
A	DATABASE WPIL Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-098069 & JP,A,61 043 615 (MITSUI PETROCHEM IND KK) 3 March 1986 see abstract	1
A	DATABASE WPIL Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-00919J & JP,A,57 167 370 (MITSUI PETROCHEM IND KK) 15 October 1982 see abstract	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 October 1992 (29.10.92)		Date of mailing of the international search report 5 November 1992 (05.11.92)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.		Authorized officer  Telephone No.



**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9201365**  
**SA 62933**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
 The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
 The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 29/10/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0354498	14-02-90	DE-A- 3827626	08-03-90
		AU-B- 627757	03-09-92
		AU-A- 3932289	15-02-90
		JP-A- 2088685	28-03-90
		US-A- 5084532	28-01-92
-----			
CH-A-428213		FR-A- 1336409	
		GB-A- 988632	
		US-A- 3306809	
		US-A- 3380881	
-----			

EPO FORM P007

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/01365

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 C08G59/10; C09J163/00		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08G ; C09J ; C08L	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
Y	EP,A,0 354 498 (TEROSON GMBH) 14. Februar 1990 in der Anmeldung erwähnt ---	1-9
Y	CH,A,428 213 (UNION CARBIDE CORPORATION) 14. Juli 1967 * das ganze dokument * ---	1-9
A	DATABASE WPIL Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-098069 & JP,A,61 043 615 (MITSUI PETROCHEM IND KK) 3. März 1986 siehe Zusammenfassung --- -/--	1
<sup>9</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 29. OKTOBER 1992		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts - 5. 11. 92
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten DERAEDT G.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr. -
A	<p>DATABASE WPIL Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-00919J &amp; JP,A,57 167 370 (MITSUI PETROCHEM IND KK) 15. Oktober 1982 siehe Zusammenfassung -----</p>	1

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9201365  
SA 62933

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29/10/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP-A-0354498	14-02-90	DE-A-	3827626	08-03-90
		AU-B-	627757	03-09-92
		AU-A-	3932289	15-02-90
		JP-A-	2088685	28-03-90
		US-A-	5084532	28-01-92
-----				
CH-A-428213		FR-A-	1336409	
		GB-A-	988632	
		US-A-	3306809	
		US-A-	3380881	
-----				

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82